

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

Bibliography.

---

- (19) [Country of Issue] Japan Patent Office (JP)
- (12) [Official Gazette Type] Open patent official report (A)
- (11) [Publication No.] JP,2000-7907,A (P2000-7907A)
- (43) [Date of Publication] January 11, Heisei 12 (2000. 1.11)
- (54) [Title of the Invention] Polycarbonate system resin constituent.
- (51) [The 7th edition of International Patent Classification]

C08L 69/00  
C08K 5/52

[FI]

C08L 69/00  
C08K 5/52

- [Request for Examination] Un-asking.
- [The number of claims] 12.
- [Mode of Application] FD.
- [Number of Pages] 10.
- (21) [Filing Number] Japanese Patent Application No. 10-193741.
- (22) [Filing Date] June 23, Heisei 10 (1998. 6.23)
- (71) [Applicant]
- [Identification Number] 000002901.
- [Name] Daicel Chemical Industries, Ltd.
- [Address] 1, Teppo-cho, Sakai-shi, Osaka.
- (72) [Inventor(s)]
- [Name] Sugano Tatsuya.
- [Address] 3-7-3, Shiromidai, Himeji-shi, Hyogo-ken.
- (74) [Attorney]
- [Identification Number] 100101362.
- [Patent Attorney]
- [Name] Goto Yukihiisa.
- [Theme code (reference)]

4J002.

[F term (reference)]

4J002 AE042 CG011 CG021 CG031 CG032 CG041 DA056 DE076 DE106 DE126 DE146 DH056 DK006 EB046 EB08

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

系樹脂組成物。

【請求項 5】

ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとをエステル交換触媒の存在下で熔融重縮合させて得られたポリカーボネートである請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 6】

ポリカーボネートが、水分 0.3 重量%以下、塩化物イオン濃度(加水分解により生成可能な塩化物イオンを含む)4ppm 以下、ナトリウムイオン濃度 1ppm 以下、鉄イオン濃度 1ppm 以下、銅イオン濃度 1ppm 以下、スズイオン濃度 5ppm 以下、リン濃度 20ppm 以下、サリチル酸フェニル、o-フェノキシ安息香酸及び o-フェノキシ安息香酸フェニルの合計濃度 50ppm 以下、メチルフェニルカーボネート濃度 50ppm 以下の炭酸ジエステルを用いて得られたポリカーボネートである請求項 5 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 7】

ポリカーボネートが、エステル交換触媒として、含窒素塩基性化合物、アルカリ金属化合物及びアルカリ土類金属化合物からなる群から選択された少なくとも 1 種を用いて得られたポリカーボネートである請求項 5 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 8】

ポリカーボネートが、塩基性のエステル交換触媒と、この触媒を中和するための酸性物質の存在下でエステル交換反応させて得られたポリカーボネートである請求項 5 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 9】

酸性物質が、ホウ酸及び亜リン酸水素アンモニウムから選択された少なくとも 1 種である請求項 8 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 10】

ポリカーボネートが、少なくとも接液部が鉄分 20 重量%以下の材質からなる反応器を用いて反応して得られたポリカーボネートである請求項 5 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

【請求項 11】

鉄イオン濃度が 5ppm 以下である請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

Claim 1 which is.

[Claim 5]

polycarbonate, melt condensation polymerization doing aromatic dihydroxy chemical compound and carbonate diester under existing of ester exchange catalyst, polycarbonate resin composition which is stated in Claim 1 which is a polycarbonate which is acquired.

[Claim 6]

polycarbonate, polycarbonate resin composition which is stated in Claim 5 which is a polycarbonate which is acquired below moisture 0.3 wt%, chloride ion concentration (generatable chloride ion is included due to hydrolysis.) making use of 4 ppm or less, sodium ion concentration 1 ppm or less, iron ion concentration 1 ppm or less, copper ion concentration 1 ppm or less, tin ion concentration 5 ppm or less, phosphorus concentration 20 ppm or less, phenyl salicylate, o-phenoxy benzoic acid and carbonate diester of total concentration 50 ppm or less, methylphenyl carbonate concentration 50 ppm or less of o-phenoxy phenyl benzoate.

[Claim 7]

polycarbonate, polycarbonate resin composition which is stated in Claim 5 which is a polycarbonate which is acquired making use of at least 1 kind which is selected from group which consists of nitrogen-containing basic compound, alkali metal chemical compound and the alkaline earth metal chemical compound as ester exchange catalyst.

[Claim 8]

polycarbonate, transesterification doing ester exchange catalyst of basic, and under existing of acidic substance in order to neutralize this catalyst polycarbonate resin composition which is stated in Claim 5 which is a polycarbonate which is acquired.

[Claim 9]

acidic substance, polycarbonate resin composition which is stated in Claim 8 which is at least 1 kind which is selected from boric acid and ammonium hydrogen phosphite.

[Claim 10]

polycarbonate, reacting making use of reactor where at least solution-contacting section consists of material of iron component 20 weight % or less, polycarbonate resin composition which is stated in Claim 5 which is a polycarbonate which is acquired.

[Claim 11]

polycarbonate resin composition which is stated in Claim 1 where iron ion concentration is 5 ppm or less.

## 【請求項 12】

ナトリウムイオン濃度が 1ppm 以下であり、且つ塩化物イオン濃度(加水分解により生成可能な塩化物イオンを含む)が 10ppm 以下である請求項 1 記載のポリカーボネート系樹脂組成物。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、成形加工性、熱安定性、耐衝撃性及び難燃性などに優れたポリカーボネート系樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

ポリカーボネートは、耐衝撃性などの機械的特性、耐熱性、透明性などに優れているため、自動車分野、電気・電子分野、オプティカル分野、精密機械分野、保安・医療分野、建材分野、シート分野などの広範な分野で用いられている。

一方、近年になって、電気火災などの火災防止のため、プラスチック材料の難燃化が要求されるようになり、ポリカーボネートに難燃剤を配合した難燃性のポリカーボネート樹脂組成物が開発されている。

ところが、ポリカーボネートは熔融粘度が高く、流動性が小さいため、成形加工性に劣るという短所を有する。

そこで、この短所を補うため、難燃剤を配合したポリカーボネート/ABS 等のポリマーアロイが提案され、OA 機器などのハウジング用途等に広く用いられるようになった。

しかし、ポリカーボネート/ABS 等のポリマーアロイでは、成形加工性は改善されるものの、耐衝撃性などの機械的特性及び耐熱性が低下する。

また、光に対する安定性も十分とはいえない。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、難燃性及び/又は耐候性と、成形加工性、耐衝撃性及び耐熱性を兼ね備えたポリカーボネート系樹脂組成物を提供することにある。

## [Claim 12]

sodium ion concentration being 1 ppm or less , polycarbonate resin composition which is stated in the Claim 1 where at same time chloride ion concentration (generatable chloride ion is included due to hydrolysis . ) is 10 ppm or less.

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

this invention regards polycarbonate resin composition which is superior in molding property、thermal stability、impact resistance and flame resistance etc.

## [0002]

## [Prior Art]

polycarbonate, because it is superior in impact resistance or other mechanical property、heat resistance、transparency etc, is used with automobile field、electrical and electronics fields、optical field、precision machine field、preservation & medical field、building material field、sheet field or other broad field.

On one hand, being recent years, for electricity fire or other fire prevention, it reaches the point where flame retardation of plastic material is required, polycarbonate resin composition of flame resistance which combines flame retardant to polycarbonate is developed.

However, because polycarbonate melt viscosity is high, flow property is small, it possesses shortcoming that is inferior to molding property.

Then, in order to supply this shortcoming, polycarbonate/ABS or other polymer alloy which combines the flame retardant was proposed, reached point where it is widely used for the OA equipment or other housing application etc.

But, with polycarbonate/ABS or other polymer alloy, as for molding property although it is improved, the impact resistance or other mechanical property and heat resistance decrease.

In addition, fully you cannot call either stability for light.

## [0003]

## [Problems to be Solved by the Invention]

Therefore, objective of this invention is to offer polycarbonate resin composition which holds flame resistance and/or antiweathering agent and molding property、impact resistance and heat resistance.

【0004】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、フェノール性末端基濃度を特定範囲に設定したポリカーボネートに難燃剤又は耐候剤を配合すると、耐衝撃性及び耐熱性を低下させることなく、優れた成形加工性と難燃性又は耐候性が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、フェノール性末端基濃度が 5 モル%以上のポリカーボネートと、該ポリカーボネート 100 重量部に対して総計 0.005~50 重量部の難燃剤及び/又は耐候剤とを含むポリカーボネート系樹脂組成物を提供する。

なお、本明細書において、「ppm」とは重量基準の値を意味する。

【0005】

## 【発明の実施の形態】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の特徴は、全末端基に対するフェノール性末端基濃度が 5 モル%以上(5~100 モル%)のポリカーボネートと、特定量の難燃剤及び/又は耐候剤とを含む点にある。

【0006】

前記フェノール性末端基濃度は、好ましくは 8 モル%以上(例えば 8~50 モル%程度)、さらに好ましくは 10 モル%以上(例えば 10~40 モル%程度)であり、5~30 モル%(特に 8~25 モル%)程度である場合が多い。

フェノール性末端基濃度は、<sup>13</sup>C-NMR や FT-IR などを用いることにより測定できる。

ポリカーボネートのフェノール性末端基濃度が 5%未満の場合には、成形加工性が低く、しかも成形品が着色しやすい。

また、このような成形品は熱により劣化しやすい。

これに対し、フェノール性末端基濃度が 5%以上のポリカーボネートを含む樹脂組成物は、熔融時の流動性が高く、成形加工性に優れるだけでなく、熱安定性に優れた成形品が得られる。

【0007】

本発明の樹脂組成物において、ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステ

[0004]

## [Means to Solve the Problems]

As for these inventors, in order to achieve above-mentioned objective, when result of diligent investigation, flame retardant or antiweathering agent is combined in polycarbonate which sets phenolic end group concentration to certain range, molding property and flame resistance or the antiweathering agent which are superior without decreasing, are acquired impact resistance and heat resistance to discover, this invention was completed.

namely, this invention phenolic end group concentration offers polycarbonate resin composition which includes the flame retardant and/or antiweathering agent of total 0.005~50 parts by weight vis-a-vis polycarbonate and said polycarbonate 100 parts by weight of 5 mole % or more.

Furthermore, "ppm" with value of weight basis is meant in this specification.

[0005]

## [Embodiment of the Invention]

Feature of polycarbonate resin composition of this invention phenolic end group concentration for total end groups are polycarbonate of 5 mole % or more (5 - 100 mole %) and point which includes flame retardant and/or antiweathering agent of certain amount.

[0006]

As for aforementioned phenolic end group concentration, preferably 8 mole % or more (for example 8~50 mole % extent), furthermore with the preferably 10 mole % or more (for example 10~40 mole % extent), when they are 5 - 30 mole % (Especially 8 - 25 mole %) extent is many.

It can measure phenolic end group concentration, by using <sup>13</sup>C-nmr and FT-IR etc.

When phenolic end group concentration of polycarbonate is under 5%, molding property to be low, furthermore molded article is easy to color.

In addition, this kind of molded article is easy to deteriorate with heat.

Vis-a-vis this, as for resin composition to which phenolic end group concentration includes polycarbonate of 5% or more, flow property when melting is high, not only being superior, molded article which is superior in thermal stability is acquired in molding property.

[0007]

In resin composition of this invention, it can produce polycarbonate, aromatic dihydroxy chemical compound and



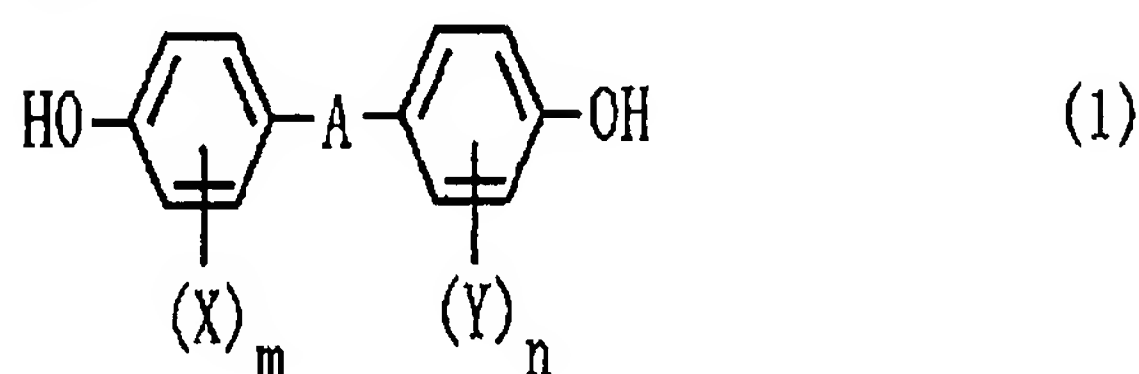
ルとを、エステル交換触媒の存在下で熔融重縮合させることにより製造できる。

なお、いわゆるホスゲン法により得られる一般的なポリカーボネートにおいては、フェノール性末端基濃度は5モル%未満である。

【0008】

[芳香族ジヒドロキシ化合物]芳香族ジヒドロキシ化合物には下記式(1)で表される化合物が含まれる。

【化1】



(式中、A は、単結合、フェニル基で置換されていてもよく、また炭素原子間にフェニレン基を介していてもよい炭素数 1~8 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキレン基、2 価の環状炭化水素基、-O-、-S-、-CO-、-SO-又は-SO<sub>2</sub>-を示し、X 及び Y は、ベンゼン環上の置換基であり、同一又は異なって、ハロゲン原子又は炭素数 1~6 の炭化水素基を示し、m 及び n は、同一又は異なって、0~4 の整数を示す)

上記式(1)で表される化合物の代表的な例としては、4,4'-ジヒドロキシビフェニルなどのジヒドロキシビフェニル類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-ジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルエタン、2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-s-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-t-ブチルフェニル)プロパンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類;1,1'-ビス(4-

carbonate diester, by melt condensation polymerization doing under existing of ester exchange catalyst.

Furthermore, phenolic end group concentration is under 5 mole % regarding general polycarbonate which is acquired by so-called phosgene method.

[0008]

compound which is displayed with below-mentioned Formula (1) is included in [aromatic dihydroxy chemical compound] aromatic dihydroxy chemical compound.

[Chemical Formula 1]

(In Formula, cyclic hydrocarbon group, -O-, -S-, -CO-, -SO- of straight chain or branched chain alkylene group, divalent of carbon number 1~8 which with single bond, phenyl group is possible to be through phenylene group between optionally substitutable, and carbon atom or-SO<sub>2</sub>- it shows A, X and Y, with substituent on benzene ring, shows hydrocarbon group of alike or different, halogen atom or carbon number 1~6, m and n shows integer of alike or different, 0~4.)

As representative example of compound which is displayed with above Formula (1), 4 and 4'-dihydroxy biphenyl or other dihydroxy biphenyl; bis (4 -hydroxyphenyl ) methane, 1, 1-bis (4 -hydroxyphenyl ) ethane, 1, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) ethane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) propane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) butane, 1, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) butane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) butane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 2 -methyl propane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) pentane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 4 -methylpentane, 2, 2- bis (4 -hydroxyphenyl ) octane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 and 1 -diphenylmethane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 1 -phenylethane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl ) - 2 -phenylethane, 2, 2- bis (3 and 5 -dibromo-4- hydroxyphenyl ) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- methylphenyl ) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- isopropyl phenyl ) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- s-butyl phenyl ) propane, 2, 2- bis (3 and 5 -dimethyl-4- hydroxyphenyl ) propane, 2, 2- bis (4 -hydroxy-3- t-butyl phenyl ) propane or other bis (hydroxy aryl ) alkanes; 1,1'-bis (4 -hydroxyphenyl ) -p- diisopropyl benzene, 1,1'-bis (4 -hydroxyphenyl ) -m-diisopropyl benzene or other bis (hydroxy aryl ) dialkyl benzene; 1 and 1 -bis (4 -hydroxyphenyl ) cyclopentane, 1, 1- bis (4 -hydroxyphenyl )

ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼンなどのビス(ヒドロキシアリール)ジアルキルベンゼン類;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビス(ヒドロキシアリール)エーテル類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどのビス(ヒドロキシアリール)ケトン類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキンドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホキンド類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホン類などが挙げられる。

## 【0009】

また、芳香族ジヒドロキシ化合物として、前記式(1)で表される化合物のほか、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレンなどを使用することもできる。

芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で用いてもよく、また、共重合体を得るため2種以上を併用してもよい。

## 【0010】

[炭酸ジエステル]炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、ビス(3-クロロフェニル)カーボネート、ビス(4-クロロフェニル)カーボネート、ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)カーボネート、ジ(m-クレジル)カーボネート、ジナフチルカーボネートなどのジアリールカーボネート;ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート;ジシクロヘキシルカーボネートなどのジシクロアルキルカーボネートなどが挙げられる。

これらのなかでも、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートが好ましい。

## 【0011】

なお、前記炭酸ジエステルと共に、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルを用いることもできる。

ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

ジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジ

cyclohexane or other bis (hydroxy aryl ) cycloalkane; you can list bis (4 -hydroxyphenyl ) ether or other bis (hydroxy aryl ) ethers; bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfides or other bis (hydroxy aryl ) sulfides; bis (4 -hydroxyphenyl ) ketone or other bis (hydroxy aryl ) ketones; bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfoxide or other bis (hydroxy aryl ) sulfoxide; bis (4 -hydroxyphenyl ) sulfone or other bis (hydroxy aryl ) sulfone etc.

## [0009]

In addition, it can also use other than and dihydroxybenzene, dihydroxy naphthalene etc compound which is displayed with aforementioned Formula (1) as aromatic dihydroxy chemical compound.

It is possible to use aromatic dihydroxy chemical compound, with alone, in addition, in order to obtain copolymer, to jointly use 2 kinds or more it is possible.

## [0010]

As [carbonate diester ] carbonate diester, you can list diphenyl carbonate, ditolyl carbonate, bis (2 -chlorophenyl ) carbonate, bis (3 -chlorophenyl ) carbonate, bis (4 -chlorophenyl ) carbonate, bis (2, 4 and 6 -trichlorophenyl ) carbonate, di (m-cresyl ) carbonate, dinaphthyl carbonate or other diaryl carbonate; dimethyl carbonate, diethyl carbonate, dibutyl carbonate or other dialkyl carbonate; dicyclohexyl carbonate or other dicyclo alkyl carbonate etc.

diphenyl carbonate or other diaryl carbonate is desirable even among these.

## [0011]

Furthermore, with aforementioned carbonate diester, it is possible also to use dicarboxylic acid or dicarboxylic acid ester.

As dicarboxylic acid, you can list terephthalic acid, isophthalic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 1,5-naphthalenedicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid.

As dicarboxylic acid ester, you can list ester (Especially, aromatic carboxylic acid aryl ester ) etc of diphenyl

フェニルなどの前記芳香族カルボン酸のエステル(特に、芳香族カルボン酸アリールエステル)などが挙げられる。

ジカルボン酸及びジカルボン酸エステルは、単独で又は 2 種以上を混合して用いることができる。

ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルの使用量は、前記炭酸ジエステルとジカルボン酸又はジカルボン酸エステルの総量に対して、例えば 0~50 モル%、好ましくは 0~30 モル%程度である。

#### 【0012】

ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルを炭酸ジエステルと併用した場合には、ポリエステルポリカーボネートが得られる。

本発明のポリカーボネートには、このようなポリエステルポリカーボネートも含まれる。

#### 【0013】

成形品の着色を防止するため、反応に用いる炭酸ジエステルに含まれる特定の不純物の含有量をできるだけ小さくするのが好ましい。

例えば、炭酸ジエステル中の塩化物イオン濃度(加水分解により生成可能な塩化物イオンを含む)は 4ppm 以下、ナトリウムイオン濃度は 1ppm 以下、鉄イオン濃度は 1ppm 以下、銅イオン濃度は 1ppm 以下、スズイオン濃度は 5ppm 以下、リン濃度(リン原子として)は 20ppm 以下、サリチル酸フェニル、o-フェノキシ安息香酸及び o-フェノキシ安息香酸フェニルの合計濃度は 50ppm 以下、メチルフェニルカーボネート濃度は 50ppm 以下である。

なお、加水分解により生成可能な塩化物イオンとは、例えばフェニルクロロフォーマートなどの含塩素有機化合物を加水分解した際に生成し得る塩化物イオンを意味する。

#### 【0014】

上記の不純物は、例えば、(1)炭酸ジエステルを熱水又は弱塩基性水溶液で洗浄したり、(2)炭酸ジエステルに尿素を加えて加熱溶融処理したり、(3)炭酸ジエステルに、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩(例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムなど)を加えて減圧蒸留することにより除去できる。

#### 【0015】

terephthalate、dimethyl terephthalate、diphenyl isophthalate or other aforementioned aromatic carboxylic acid.

Mixing alone or two kinds or more, you can use dicarboxylic acid and dicarboxylic acid ester.

amount used of dicarboxylic acid or dicarboxylic acid ester is for example 0~50 mole %、preferably 0~30 mole % extent aforementioned carbonate diester and vis-a-vis dicarboxylic acid or dicarboxylic acid ester total weight.

#### 【0012】

When dicarboxylic acid or dicarboxylic acid ester is jointly used with carbonate diester, polyester polycarbonate is acquired.

Also this kind of polyester polycarbonate is included in polycarbonate of this invention.

#### 【0013】

In order to prevent coloration of molded article, it is desirable to make content of specific impurity which is included in carbonate diester which is used for reaction as small as possible.

As for chloride ion concentration (generatable chloride ion is included due to hydrolysis . ) in for example carbonate diester as for 4 ppm or less、sodium ion concentration as for 1 ppm or less、iron ion concentration as for 1 ppm or less、copper ion concentration as for 1 ppm or less、tin ion concentration as for 5 ppm or less、phosphorus concentration (phosphorus atom doing ) as for 20 ppm or less、phenyl salicylate、o-phenoxy benzoic acid and total concentration of o-phenoxy phenyl benzoate as for 50 ppm or less、methylphenyl carbonate concentration they are 50 ppm or less.

Furthermore, chloride ion which it can form occasion where for example phenyl chloroformate or other containing chlorine organic compound hydrolysis is done generatable chloride ion, with hydrolysis is meant.

#### 【0014】

for example (1) carbonate diester you can wash above-mentioned impurity, with the hot water or weakly basic water solution, heating and melting you can treat in (2) carbonate diester including urea, in (3) carbonate diester, you can remove by vacuum distillation doing including salt (for example sodium carbonate、sodium hydrogen carbonate、potassium dihydrogen phosphate、dipotassium hydrogen phosphate etc) of alkali metal or alkaline earth metal.

#### 【0015】

また、炭酸ジエステル中の水分は 0.3 重量%以下であるのが好ましい。

水分が多いと、ポリカーボネートの製造時に炭酸ジエステルが加水分解して、ポリマーの重合度が上がりにくくなる。

【0016】

ポリカーボネートのフェノール性末端基濃度の調節は、例えば、前記芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのモル比を変化させたり、反応系における揮発成分の還流条件を変化させることにより行うことができる。

例えば、炭酸ジエステルの芳香族ジヒドロキシ化合物に対するモル比を低くすればするほど、生成するポリカーボネートのフェノール性末端基濃度は高くなる。

【0017】

炭酸ジエステルの使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば 0.95~1.2 モル、好ましくは 0.97~1.1 モル、さらに好ましくは 0.98~1.05 モル程度の範囲から選択できる。

【0018】

[エステル交換触媒]芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応は、エステル交換触媒の存在下で進行する。

【0019】

エステル交換触媒としては、公知のエステル交換触媒の何れを用いることもできる。

エステル交換触媒は単独で又は 2 種以上混合して使用できる。

好ましいエステル交換触媒には、塩基性触媒が含まれる。

塩基性触媒として、例えば、含窒素塩基性化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などが挙げられる。

塩基性触媒は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

含窒素塩基性化合物には、電子供与性含窒素複素環化合物又はその塩、鎖状アミン類又はその塩、アンモニウムヒドロキシド類等が含まれる。

【0020】

電子供与性含窒素複素環化合物の代表的な例としては、2-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、2-メトキ

In addition, as for moisture in carbonate diester it is desirable to be 0.3 wt% or less.

When moisture is many, carbonate diester hydrolysis doing when producing the polycarbonate, degree of polymerization of polymer becomes difficult to rise.

[0016]

Adjustment of phenolic end group concentration of polycarbonate changes, does reflux condition of volatile component in mole ratio of for example aforementioned aromatic dihydroxy chemical compound and carbonate diester reaction system by changing it is possible .

If mole ratio for aromatic dihydroxy chemical compound of for example carbonate diester is made low, extent which is done, phenolic end group concentration of polycarbonate which is formed becomes high.

[0017]

for example 0.95~1.2 mole、 preferably 0.97~1.1 mole、 furthermore it can select amount used of carbonate diester, from range of preferably 0.98~1.05 mole extent vis-a-vis aromatic dihydroxy chemical compound 1 mole.

[0018]

It advances reaction with [ester exchange catalyst ] aromatic dihydroxy chemical compound and the carbonate diester, under existing of ester exchange catalyst.

[0019]

As ester exchange catalyst, it is possible also to use which of ester exchange catalyst of the public knowledge.

alone or two kinds or more mixing, you can use ester exchange catalyst.

basic catalyst is included in desirable ester exchange catalyst .

As basic catalyst, you can list for example nitrogen-containing basic compound、 alkali metal chemical compound and alkaline earth metal chemical compound etc.

alone or two kinds or more combining, you can use basic catalyst.

electron donating nitrogen-containing heterocyclic compound or its salt、 chain amines or its salt、 ammonium hydroxide etc are included in nitrogen-containing basic compound .

[0020]

As representative example of electron donating nitrogen-containing heterocyclic compound, 2 -amino pyridine、 4- amino pyridine、 2- hydroxypyridine、 4-



シピリジン、4-メトキシピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ジエチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、4-(4-メチルピロリジニル)ピリジン、4-(4-メチル-1-ピペリジニル)ピリジンなどのピリジン類;アミノキノリンなどのキノリン類;イミダゾール、2-ジメチルアミノイミダゾール、2-メトキシイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-メルカプトイミダゾールなどのイミダゾール類;ベンズイミダゾールなどのベンズイミダゾール類;ジアザビシクロオクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)などの環状アミン類(特に、橋頭位に窒素原子を有する多環式アミン類)などが挙げられる。

鎖状アミン類としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルアニリンなどの第3級アミン;ジメチルアミン、ジエチルアミン、N-メチルアニリンなどの第2級アミン;メチルアミン、エチルアミン、ベンジルアミン、アニリンなどの第1級アミンなどが挙げられる。

アンモニウムヒドロキシド類としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

電子供与性含窒素複素環化合物及び鎖状アミン類の塩としては、ギ酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩などの有機酸塩;炭酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、フッ化ホウ素酸塩、水素化ホウ素化物などの無機酸塩などが例示できる。

#### 【0021】

含窒素塩基性化合物のなかでも、特に、電子供与性含窒素複素環化合物及びその塩から選択された1種又は2種以上の組み合わせが好ましい。

#### 【0022】

アルカリ金属化合物の代表例としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどの水酸化物;炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどの炭酸塩;炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどの炭酸水素塩;ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウムなどのホウ酸塩;水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウムなどの水素化ホウ素化物;リン酸水素二リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムなどのリン酸水素二塩;酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウ

hydroxypyridine、2-methoxy pyridine、4-methoxy pyridine、4-dimethylamino pyridine、4-diethyl amino pyridine、4-pyrrolidinopyridine、4-(4-methyl pyrrolidinyl) pyridine、4-(4-methyl-1-bipyridinyl) pyridine or other pyridine; aminoquinoline or other quinoline; imidazole、2-dimethylamino imidazole、2-methoxy imidazole、2-methyl imidazole、4-methyl imidazole、2-mercapto imidazole or other imidazoles; benzimidazole or other benzimidazoles; diazabicyclo octane (DABCO), 1 and 8-diazabicyclo [5.4.0] -7-undecene you can list (DBU) or other cyclic amine (Especially, polycyclic amines which possesses nitrogen atom in bridgehead position) etc.

As chain amines, you can list trimethyl amine, triethylamine, N, N-dimethyl aniline or other tertiary amine; dimethyl amine and diethylamine, N-methylaniline or other secondary amine; methylamine, ethylamine, benzylamine, aniline or other primary amine etc.

As ammonium hydroxide, you can list tetramethyl ammonium hydroxide, tetraethyl ammonium hydroxide etc.

As salt of electron donating nitrogen-containing heterocyclic compound and chain amines, it can illustrate formate salt, acetic acid salt, oxalate or other organic acid salt; carbonate, nitrate salt, nitrite, sulfate, phosphate, fluoroboric acid salt, borohydride or other inorganic acid salt etc.

#### [0021]

Especially, combination of one, two or more kinds which is selected from electron donating nitrogen-containing heterocyclic compound and its salt is desirable even in nitrogen-containing basic compound.

#### [0022]

As representative example of alkali metal chemical compound, you can list salt etc of cesium salt or other phenols of potassium salt, phenol of sodium salt, phenol of lithium salt, phenol of dipotassium salt, phenol of disodium salt, bisphenol A of dilithium salt, bisphenol A of lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, cesium hydroxide or other hydroxide; lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, cesium carbonate or other carbonate; lithium hydrogen carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate or other bicarbonate; lithium borate, sodium borate, potassium borate or other borate; lithium borohydride, sodium borohydride, potassium borohydride or other borohydride; dilithium hydrogen phosphate, disodium hydrogen

ム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウムなどの有機酸塩;リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、セシウムメトキシドなどのアルコキシド;ビスフェノール A の二リチウム塩、ビスフェノール A の二ナトリウム塩、ビスフェノール A の二カリウム塩、フェノールのリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、フェノールのカリウム塩、フェノールのセシウム塩などのフェノール類との塩などが挙げられる。

これらのアルカリ金属化合物のうち、水酸化リチウム、ホウ酸リチウムなどのリチウム化合物などが好ましい。

また、好ましいアルカリ金属化合物には、ホウ酸アルカリ金属塩及び酢酸アルカリ金属塩、特にホウ酸アルカリ金属塩が含まれる。

#### 【0023】

アルカリ土類金属化合物の代表例としては、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウムなどの水酸化物;炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩;ホウ酸マグネシウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ストロンチウム、ホウ酸バリウムなどのホウ酸塩;酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウムなどの有機酸塩などが挙げられる。

これらのアルカリ土類金属化合物のなかでも、ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸アルカリ土類金属塩が好ましい。

#### 【0024】

エステル交換触媒としては、上記のほか、例えば、ホウ酸アンモニウム;ホウ酸銅、ホウ酸マンガンなどのホウ酸遷移金属塩;テトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラフェニルホスホニウムヒドロキシドなどのホスホニウムヒドロキシド類などを使用することもできる。

#### 【0025】

成形品の色相の点から、好ましいエステル交換触媒には、含窒素塩基性化合物(特に、電子供与性含窒素複素環化合物又はその塩)、又は前記含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物とを組み合わせた触媒が含まれる。

phosphate、dipotassium hydrogen phosphate or other phosphoric acid hydrogen disalt; lithium acetate、sodium acetate、potassium acetate、lithium stearate、sodium stearate、potassium stearate、lithium benzoate、sodium benzoate、potassium benzoate or other organic acid salt; lithium methoxide、sodium methoxide、sodium ethoxide、potassium methoxide、potassium ethoxide、cesium methoxide or other alkoxide; bisphenol A.

Inside these alkali metal chemical compounds, lithium hydroxide、lithium borate or other lithium compound etc is desirable.

In addition, boric acid alkali metal salt and alkali acetate salt, especially boric acid alkali metal salt is included in desirable alkali metal chemical compound.

#### [0023]

As representative example of alkaline earth metal chemical compound, you can list magnesium hydroxide、calcium hydroxide、strontium hydroxide、barium hydroxide or other hydroxide; magnesium carbonate、calcium carbonate、strontium carbonate、barium carbonate or other carbonate; magnesium borate、calcium borate、strontium borate、barium borate or other borate; magnesium acetate、calcium acetate、strontium acetate、barium acetate、magnesium stearate、calcium stearate、strontium stearate、barium stearate or other organic acid salt etc.

magnesium borate or other boric acid alkaline earth metal salt is desirable even in these alkaline earth metal chemical compounds.

#### [0024]

As ester exchange catalyst, it can also use above-mentioned other things and the for example ammonium borate; copper borate、manganese borate or other boric acid transition metal salt; tetra butyl phosphonium hydroxide、tetra phenyl phosphonium hydroxide or other phosphonium hydroxide etc.

#### [0025]

From point of hue of molded article, nitrogen-containing basic compound (Especially, electron donating nitrogen-containing heterocyclic compound or its salt ), or theaforementioned nitrogen-containing basic compound and catalyst which combines alkali metal compound or alkaline earth metal compound are included in desirable ester exchange catalyst .

## 【0026】

エステル交換触媒の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば、 $10^{-9}$ ~ $10^{-1}$  モル、好ましくは  $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$  モル程度である。

## 【0027】

エステル交換触媒として塩基性触媒を用いる場合には、塩基性触媒の中和剤を併用するのが好ましい。

中和剤を使用することにより、ポリカーボネートを含む樹脂組成物から得られる成形品の着色や、成形品の経時的な色相の悪化を顕著に防止できる。

## 【0028】

中和剤としては、酸、酸の酸性塩、エステルなどの酸性物質又はその等価体を使用できる。

特に、中和剤として、弱酸、酸性を示す弱酸の塩又は弱酸の酸性塩、弱酸のエステルなどの弱酸性物質又はその等価体が好ましい。

前記弱酸として、例えば、ホウ酸、亜リン酸などの無機酸；酢酸などの有機酸などが挙げられる。

また、前記酸性を示す弱酸の塩又は弱酸の酸性塩としては、亜リン酸水素アンモニウムなどの亜リン酸水素塩などが挙げられる。

特に好ましい中和剤には、ホウ酸、亜リン酸水素塩(特に、亜リン酸水素アンモニウム)などが含まれる。

中和剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせで使用できる。

## 【0029】

中和剤の使用量は、前記エステル交換触媒 1 モルに対して、例えば  $10^{-5}$ ~ $10^3$  モル、好ましくは  $10^{-3}$ ~ $10^2$  モル程度である。

中和剤は、エステル交換反応工程又は反応後の任意の時点で添加できる。

## 【0030】

また、エステル交換反応(重縮合反応)において、末端封止剤として、種々のフェノール類、炭酸ジエステル類などを使用できる。

フェノール類としては、例えば、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-t-ブチルフェノールなどが挙げられる。

## [0026]

amount used of ester exchange catalyst is for example  $10^{-9}$ ~ $10^{-1}$  mole、preferably  $10^{-8}$ ~ $10^{-2}$  mole extent vis-a-vis aromatic dihydroxy chemical compound 1 mole.

## [0027]

When basic catalyst is used as ester exchange catalyst, it is desirable to jointly use neutralizing agent of basic catalyst.

Coloration of molded article which is acquired from resin composition which includes polycarbonate by using neutralizing agent, and deterioration of timewise hue of molded article can be prevented remarkably.

## [0028]

As neutralizing agent, acid salt、ester or other acidic substance or equivalent of acid、acid can be used.

Especially, salt of weak acid which shows weak acid、acidic as neutralizing agent, or ester or other weak acidity substance or equivalent of acid salt、weak acid of weak acid are desirable.

As aforementioned weak acid, you can list for example boric acid、phosphorous acid or other inorganic acid; acetic acid or other organic acid etc.

In addition, you can list ammonium hydrogen phosphite or other phosphorous acid hydrogen salt etc as salt of weak acid which shows aforementioned acidic or acid salt of the weak acid.

Especially boric acid、phosphorous acid hydrogen salt (Especially, ammonium hydrogen phosphite ) etc is included in desirable neutralizing agent .

You can use neutralizing agent, combining alone or two kinds or more.

## [0029]

amount used of neutralizing agent is for example  $10^{-5}$ ~ $10^3$  mole、preferably  $10^{-3}$ ~ $10^2$  mole extent vis-a-vis aforementioned ester exchange catalyst 1 mole.

It can add neutralizing agent, with transesterification process or time point of option after reacting.

## [0030]

In addition, various phenols、carbonate diester etc can be used in transesterification (condensation polymerization ), as endcapping agent.

As phenols, you can list for example p- phenyl phenol、p-cumyl phenol、p- t-butyl phenol etc.



また、末端封止剤としての炭酸ジエステルには、2-メトキシカルボニル-5-*t*-ブチルフェニルフェニルカーボネートなどが含まれる。

末端封止剤の使用量は、芳香族ジヒドロキシ化合物 1 モルに対して、例えば 0~0.1 モル、好ましくは 0~0.07 モル程度である。

【0031】

[エステル交換反応(重縮合反応)]芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応(重縮合反応)は、公知乃至慣用の方法により行うことができる。

【0032】

例えば、副生するヒドロキシ化合物を減圧下に留去しつつ、反応温度 100~300 deg C(好ましくは 130~280 deg C)の範囲で前記反応成分を反応させることによりポリカーボネートを得ることができる。

ポリカーボネートの製造工程は、粘度平均分子量 4000~15000 程度のプレポリマーを生成させる前重縮合工程と、さらに重縮合反応を進行させて、粘度平均分子量 18000~40000 程度の高分子量ポリカーボネートを生成させる後重縮合工程とで構成される場合が多い。

前記各工程は、連続式、回分式、及び半回分式の何れの方法で行うこともできる。

【0033】

反応装置は、反応の進行に伴う反応液の粘度に応じて、縦型反応器及び横型反応器を適宜組み合わせて使用できる。

なお、芳香族ジヒドロキシ化合物などの酸性物質により鉄成分が溶出するのを防止するため、製造装置、例えば反応器(特に、前重縮合工程に用いる反応器)の少なくとも接液部を鉄成分(鉄として)20 重量%以下、好ましくは 10 重量%以下、さらに好ましくは 5 重量%以下の材質とするのが好ましい。

例えば、製造装置(特に、反応器)の材質として、ハステロイ、ニッケル、チタン、ジルコニウム、モリブデン、タンタル、これらの合金、フッ素化樹脂、ポリオレフィン系樹脂などの樹脂、ガラスなどを用いたり、製造装置の内部を前記材料でライニングするのが望ましい。

特に、ニッケル製(ニッケルライニングを含む)又はハステロイ製が好ましい。

In addition, 2 -methoxycarbonyl-5-*t*-butyl phenyl phenyl carbonate etc are included in carbonate diester as endcapping agent.

amount used of endcapping agent is for example 0~0.1 mole, preferably 0~0.07 mole extent vis-a-vis aromatic dihydroxy chemical compound 1 mole.

[0031]

It does transesterification (condensation polymerization ) of [transesterification (condensation polymerization )] aromatic dihydroxy chemical compound and carbonate diester, with public knowledge to usual method it is possible .

[0032]

While removing hydroxy compound which for example by-production is done under vacuum, it can acquire polycarbonate aforementioned reactant by reacting in range of reaction temperature 100~300 deg C (preferably 130~280 deg C ).

As for production step of polycarbonate, before forming prepolymer of viscosity average molecular weight 4000~15000 extent, condensation polymerization step. furthermore advancing condensation polymerization, after forming high molecular weight polycarbonate of viscosity average molecular weight 18000~40000 extent, when it consists with of condensation polymerization process is many.

Aforementioned each step can also do with no method of continuous system、 batch system、 and semibatch system.

[0033]

As needed combining upright type reactor and horizontal type reactor, according to viscosity of reaction mixture which accompanies advance of reaction, you can use the reactor.

Furthermore, in order to prevent fact that iron component liquates with aromatic dihydroxy chemical compound or other acidic substance , facility、 for example reactor (Especially, reactor which is used for front condensation polymerization process) at least solution-contacting section the iron component (iron doing ) 20 weight % or less、 preferably 10 weight % or less、 furthermore it is desirable to make material of the preferably 5 weight % or less.

As material of for example facility (Especially, reactor ), making use of these alloy、 fluorinated resin、 polyolefin resin or other resin、 glass etc of the hastelloy、 nickel、 titanium、 zirconium、 molybdenum、 tantalum、 , internal of facility lining it is desirable with the aforementioned material to do.

Especially, nickel (nickel lining is included. ) or hastelloy is desirable.



## 【0034】

上記エステル交換法により得られるポリカーボネートは、一般に、分子量分布が広く、低分子量のポリマー(オリゴマーなど)の含有量が多い。

そのためか、溶融時の流動性が高く、成形加工性をより向上できる。

また、成形温度を低くできることから、成形時の着色を抑制できる。

ポリカーボネートの分子量分布(重量平均分子量  $M_w$  と数平均分子量  $M_n$  との比  $M_w/M_n$ )は、例えば1.8~3.5、好ましくは2.3~3.5、さらに好ましくは2.7~3.5程度である。

なお、ポリカーボネートの分子量分布は、例えば、重縮合時の反応温度、反応時間、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルの供給モル比、反応で副生するヒドロキシ化合物(フェノール類)の留出条件(留出時期、留出速度など)、末端封止剤の使用量などにより調節できる。

## 【0035】

[難燃剤、耐候剤]本発明のポリカーボネート系樹脂組成物には、難燃剤及び耐候剤のうち少なくとも一方が配合されている。

## 【0036】

難燃剤には、慣用の難燃剤、例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、有機酸金属塩系難燃剤、無機系難燃剤などが含まれる。

ハロゲン系難燃剤としては、例えば、テトラブロモビスフェノール A、デカブロモジフェニルオキサイド、ヘキサブロモシクロドデカン、オクタブロモジフェニルオキサイド、ビストリブロモフェノキシエタン、トリブロモフェノール、エチレンビステトラブロモフタルイミド、テトラブロモビスフェノール A ポリカーボネートオリゴマー、臭素化ポリスチレン、テトラブロモビスフェノール A エポキシオリゴマー・ポリマー、デカブロモジフェニルエタン、ポリジブロモフェニルオキサイド、ヘキサブロモベンゼン、テトラデカブロモジフェノキシオキシベンゼン、臭素化エポキシオリゴマー、ビス(テトラブロモフタルイミド)エタン、ビス(トリブロモフェノキシ)エタン、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモ-p-クレゾールなどの臭素系難燃剤;塩素化パラフィン、パークロロシクロペンタデカンなどの塩素系難燃剤などが挙げられる。

## 【0034】

As for polycarbonate which is acquired by above-mentioned transesterification method ,generally, molecular weight distribution is wide, content of polymer (oligomer etc) of low-molecular-weight is many.

Because of that, flow property when melting is high, from molding property can improve.

In addition, from fact that molding temperature can be made low, coloration when forming can be controled.

molecular weight distribution (ratio  $M_w/M_n$  of weight average molecular weight  $M_w$  and number-average molecular weight  $M_n$  ) of polycarbonate for example 1.8~3.5、preferably 2.3~3.5、 furthermore is preferably 2.7~3.5 extent.

Furthermore, you can adjust molecular weight distribution of polycarbonate, distilled condition of hydroxy compound (phenols ) which by-production is done (Distilled time、distillation rate etc), with amount used etc of endcapping agent with reaction temperature、 reaction time、 aromatic dihydroxy chemical compound at time of for example condensation polymerization and feed mole ratio、 reaction of carbonate diester.

## 【0035】

Inside at least one of flame retardant and antiweathering agent is combined in polycarbonate resin composition of [flame retardant、 antiweathering agent ] this invention.

## 【0036】

Usual flame retardant、 for example halogen type flame retardant、 phosphorus type flame retardant、 organic acid metal salt flame retardant、 inorganic type flame retardant etc is included in flame retardant .

As halogen type flame retardant, you can list for example tetrabromobisphenol A、 decabromobiphenyl oxide、 hexabromocyclododecane、 octa bromo diphenyl oxide、 bis tribromo phenoxyethane、 tribromo phenol and ethylene bis tetrabromophthalimide、 tetrabromobisphenol A polycarbonate oligomer、 brominated polystyrene、 tetrabromobisphenol A epoxy oligomer \* polymer、 decabromo diphenylethane、 poly dibromophenyl oxide、 hexabromobenzene、 tetradeca ブロモ diphenoxy oxy benzene、 brominated epoxy oligomer、 bis (tetrabromophthalimide ) ethane、 bis (tribromo phenoxy ) ethane、 tetra bromo phthalic anhydride、 tetra bromo-p-cresol or other bromine type flame retardant; chlorinated paraffin、 perchloro cyclopentadecane or other chlorine type flame retardant etc.

## 【0037】

リン系難燃剤としては、例えば、レゾルシニルジフェニルホスフェート、ハイドロキノニルジフェニルホスフェート、フェニルノニルフェニルハイドロキノニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、フェニルジノニルフェニルホスフェート、テトラフェニルレゾルシノールジホスフェート、テトラクレジルビスフェノール A ジホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェートなどのリン酸エステル系難燃剤;ジフェニル-4-ヒドロキシ-2,3,5,6-テトラブロモベンジルホスフォネート、ジメチル-4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモベンジルホスフォネート、ジフェニル-4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモベンジルホスフォネートなどの含ハロゲンリン酸(又はホスホン酸)エステル系難燃剤;ポリリン酸塩;赤リンなどが例示される。

## 【0038】

有機金属塩系難燃剤としては、例えば、有機スルホン酸金属塩、カルボン酸金属塩、芳香族スルホンイミド金属塩などが挙げられる。

## 【0039】

無機系難燃剤としては、例えば、三酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、窒素化グアニジン、五酸化アンチモン、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛、亜鉛、酸化亜鉛、ジルコニウム化合物などが挙げられる。

## 【0040】

上記難燃剤は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

難燃剤の使用量は、ポリカーボネート 100 重量部に対して、例えば 1~50 重量部、好ましくは 3~40 重量部、さらに好ましくは 5~30 重量部程度である。

## 【0041】

前記耐候剤には、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、消光剤(クエンチャー)などが含まれる。

紫外線吸収剤としては、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系化合物;2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系化合物;サリチル酸フェニルなどのサリチル酸エステルなどが挙げられる。

## 【0042】

## [0037]

As phosphorus type flame retardant, for example resorcinylnyl biphenyl phosphate、hydroquinonylnyl biphenyl phosphate、phenyl nonyl phenyl hydroquinonylnyl phosphate、triphenyl phosphate、phenyl dinonylnyl phenyl phosphate、tetra phenyl resorcinol diphosphate、tetra cresyl bisphenol A diphosphate、tris (nonylnyl phenyl ) phosphate or other phosphate ester-based flame retardant; biphenyl-4-hydroxy-2,3,5,6-tetra bromo benzyl phosphonate、dimethyl-4- hydroxy-3,5-dibromo benzyl phosphonate、biphenyl-4- hydroxy-3,5-dibromo benzyl phosphonate or other halogen containing phosphoric acid (Or phosphonic acid ) ester type flame retardant; polyphosphoric acid salt; red phosphorus etc is illustrated.

## [0038]

As organometal salt type flame retardant, you can list for example organic metal sulfonate salt and the metal carboxylate、aromatic sulfonimide metal salt etc.

## [0039]

As inorganic type flame retardant, you can list for example antimony trioxide、aluminum hydroxide、nitrogen conversion guanidine、antimony pentoxide、magnesium hydroxide、zinc borate、zinc、zinc oxide、zirconium compound etc.

## [0040]

alone or two kinds or more combining, you can use above-mentioned flame retardant.

amount used of flame retardant for example 1~50 parts by weight、preferably 3~40 parts by weight、furthermore is preferably 5~30 parts by weight extent vis-a-vis polycarbonate 100 parts by weight.

## [0041]

ultraviolet absorber、radical capturing agent、quenching agent (quencher ) etc is included in aforementioned antiweathering agent .

As ultraviolet absorber, you can list for example 2- (2-hydroxy-5-methylphenyl ) benzotriazole or other benzotriazole type compound; 2- hydroxy benzophenone、2-hydroxy-4- methoxybenzophenone、2- hydroxy-4- octyloxy benzophenone、2,2'-dihydroxy-4- methoxybenzophenone or other benzophenone type compound; phenyl salicylate or other salicylic acid ester etc.

## [0042]

ラジカル捕捉剤としては、ヒンダードアミン類などが用いられる。

また、消光剤としては、例えば、フェノール-ニッケル複合体(Ni クエンチャー)などが例示できる。

【0043】

上記耐候剤は単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

耐候剤の使用量は、ポリカーボネート 100 重量部に対して、例えば 0.005~10 重量部、好ましくは 0.01~5 重量部、さらに好ましくは 0.02~2 重量部程度である。

【0044】

難燃剤と耐候剤の総使用量は、ポリカーボネート 100 重量部に対して 0.01~50 重量部(例えば 1~50 重量部)であり、好ましくは 0.02~30 重量部(例えば 5~30 重量部)程度である。

難燃剤と耐候剤の総使用量が、少なすぎると所望の効果が得られず、逆に多すぎると、耐衝撃性、成形加工性などが低下する。

【0045】

[ポリカーボネート系樹脂組成物]本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、前記ポリカーボネート、難燃剤及び/又は耐候剤、並びに、必要に応じて他の添加剤とを、慣用の混合機(混練機)、押出機などを用いて溶融混練することにより得ることができる。

【0046】

前記添加剤としては、慣用の添加剤、例えば、熱安定剤、加水分解防止剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、充填材(強化剤)、可塑剤、赤外線吸収剤、抗菌剤などが例示できる。

これらの添加剤は、1 種又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

【0047】

熱安定剤には、例えば、リン化合物、ヒンダードフェノール化合物、トリアゾール化合物、エポキシ化合物、金属塩などが含まれる。

【0048】

前記リン化合物として、例えば、トリエチルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、フェ

As radical capturing agent, it can use hindered amine etc.

In addition, it can illustrate for example phenol-nickel composite (Ni quencher ) etc as quenching agent.

[0043]

alone or two kinds or more combining, you can use above-mentioned antiweathering agent.

amount used of antiweathering agent for example 0.005~10 parts by weight、 preferably 0.01~5 parts by weight、 furthermore is preferably 0.02~2 parts by weight extent vis-a-vis polycarbonate 100 parts by weight.

[0044]

total amount used of flame retardant and antiweathering agent, with 0.01 - 50 parts by weight (for example 1~50 parts by weight ), is the preferably 0.02~30 parts by weight (for example 5~30 parts by weight ) extent vis-a-vis polycarbonate 100 parts by weight.

When total amount used of flame retardant and antiweathering agent, is too little, desired effect is not acquired, when it is many conversely, impact resistance, molding property etc decreases.

[0045]

It can acquire polycarbonate resin composition of [polycarbonate resin composition] this invention, by melt mixing doing aforementioned polycarbonate、 flame retardant and/or antiweathering agent、 and according to need other additive , usual mixer (kneader ), making use of extruder etc.

[0046]

As aforementioned additive, usual additive、 for example heat stabilizer、 antihydrolysis agent、 antistatic agent、 lubricant、 antioxidant、 colorant、 filler (reinforcement ), it can illustrate the plasticizer、 infrared absorber、 antibiotic etc.

one, two or more kinds combining, you can use these additive.

[0047]

for example phosphorus compound、 hindered phenol compound、 triazole compound、 epoxy compound、 metal salt etc is included in heat stabilizer .

[0048]

As aforementioned phosphorus compound, for example triethyl phosphite、 tri isopropyl phosphite、 tri isodecyl phosphite、 tridodecyl phosphite、 phenyl diisodecyl

ニルジイソデシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス-トリルホスファイト、フェニル-ビス(4-ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(4-オクチルフェニル)ホスファイト、トリス[4-(1-フェニルエチル)フェニル]ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ペンタエリスリトール-ビス[(2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト]、ペンタエリスリトール-ビス[(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト]などのホスファイト化合物;テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、テトラキス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4,4'-(2,2-ジフェニルプロパン)ホスフォナイトなどのホスフォナイト化合物;フェニルホスホン酸ジメチルなどのフェニルホスホン酸エステル化合物などが挙げられる。

【0049】

ヒンダードフェノール化合物としては、オクタデシルプロピオネート-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスフォネート-ジエチルエステル、イソシアヌル酸(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)、1,1,3-トリス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン、1,1-ビス(5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタンなどが挙げられる。)]

【0050】

熱安定剤は、単独で又は 2 種以上組み合わせて使用できる。

熱安定剤の使用量は、例えば、ポリカーボネート 100 重量部に対して、0~1 重量部、好ましくは 0.001~0.5 重量部程度である。

本発明の樹脂組成物は、溶融粘度が低いので、成形加工性に優れる上、成形温度を低くできるという利点を有する。

そのため、安定剤の量が少なくても、押出成形時における着色が著しく小さい。

上記の添加剤は、エステル交換反応工程又は反応後の任意の時点で添加することができる。

【0051】

phosphite、diphenyl isodecyl phosphite、triphenyl phosphite、tris-tolyl phosphite、phenyl-bis (4-nonyl phenyl) phosphite、tris (4-octyl phenyl) phosphite、tris [4-(1-phenylethyl) phenyl] phosphite、tris (2 and 4-di-t-butyl phenyl) phosphite、pentaerythritol-bis [(2 and 6-di-t-butyl-4-methylphenyl) phosphite], pentaerythritol-bis [(2 and 4-di-t-butyl phenyl) phosphite] or other phosphite compound; tetrakis (2 and 4-di-t-butyl phenyl) - 4 and 4'-biphenylene G phosphonite、tetrakis (2 and 4-di-t-butyl phenyl) - you can list 4 and 4' - (2 and 2-biphenyl propane) phosphonite or other phosphonite compound; phenyl phosphone acid dimethyl or other phenyl phosphone acid ester compound etc.

【0049】

As hindered phenol compound, octadecyl propionate-3- (3 and 5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl), N,N'-hexamethylene bis (3 and 5-di-t-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamide), triethylene glycol — bis [3 - (3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 1,6-hexanediol-bis [3 - (3 and 5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], pentaerythritol-tetrakis [3 - (3 and 5-di-t-butyl-4-hydroxy benzyl phosphonate-diethyl ester, isocyanuric acid (3 and 5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl methyl), 1, 1 and 3-tris you can list (5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl) butane, 1, 1-bis (5-t-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl) butane etc. )]]

【0050】

alone or two kinds or more combining, you can use heat stabilizer.

amount used of heat stabilizer is 0 - 1 part by weight, preferably 0.001~0.5 parts by weight extent vis-a-vis for example polycarbonate 100 parts by weight.

Because as for resin composition of this invention, melt viscosity is low, in addition to being superior in molding property, it possesses benefit that can make molding temperature low.

Because of that, quantity of stabilizer being small, coloration at time of extrusion molding is small considerably.

It can add above-mentioned additive, with transesterification process or time point of option after reacting.

【0051】



本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の好ましい態様では、鉄イオン濃度は 5ppm 以下、ナトリウムイオン濃度は 1ppm 以下、塩化物イオン(加水分解により生成可能な塩化物イオンを含む)濃度は 10ppm 以下である。

また、スズイオン濃度は 5ppm 以下、銅イオン濃度含量は 1ppm 以下、クロムイオン濃度は 1ppm 以下、ニッケルイオン濃度は 1ppm 以下であるのが好ましい。

【0052】

このように、鉄などの特定成分の含有量の少ない樹脂組成物を用いると、成形により得られる成形品の着色度が著しく軽減される。

また、成形品を使用しても、熱による劣化が小さい。

【0053】

なお、鉄含量の少ない樹脂組成物は、前記のように、ポリカーボネートの製造に用いる製造装置の少なくとも接液部を鉄成分(鉄として)20 重量%以下の材質とすることにより得ることができる。

また、ナトリウムイオン、塩化物イオンなどの含有量の少ない樹脂組成物は、ポリカーボネートの製造に用いる反応原料(特に炭酸ジエステル)として、前記成分の含有量の少ないものを使用することにより得ることができる。

【0054】

また、本発明のポリカーボネート系樹脂組成物の他の好ましい態様では、エステル交換触媒である塩基性物質と、中和剤であるホウ酸及び/又は亜リン酸水素アンモニウムとを含んでいる。

好ましい塩基性物質には、前記の含窒素塩基性化合物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物が含まれる。

このような樹脂組成物からも、熱安定性に優れた成形品を得ることができる。

【0055】

上記の樹脂組成物において、塩基性物質が含窒素塩基性化合物である場合には、ホウ酸(ホウ素原子換算)及び/又は亜リン酸水素アンモニウム(リン原子換算)の量は、含窒素塩基性化合物の塩基性基 1 モルに対して、0.01~500 モル、好ましくは 0.01~10 モル程度である。

With embodiment where polycarbonate resin composition of this invention is desirable, as for iron ion concentration as for 5 ppm or less, sodium ion concentration as for 1 ppm or less, chloride ion (generatable chloride ion is included due to hydrolysis . ) concentration they are 10 ppm or less.

In addition, as for tin ion concentration as for 5 ppm or less, copper ion concentration content as for 1 ppm or less, chromium ion concentration as for 1 ppm or less, nickel ion concentration it is desirable to be 1 ppm or less.

[0052]

This way, when resin composition where content of iron or other specific component is little is used, color of molded article which is acquired by formation is considerably lightened.

In addition, using molded article, deterioration is small at heat.

[0053]

Furthermore, aforementioned way, it can acquire resin composition where iron content is little, due to fact that facility which is used for production of polycarbonate iron component (iron doing ) designates solution-contacting section as the material of 20 weight % or less at least.

In addition, it can acquire resin composition where sodium ion, chloride ion or other content is little, by using those where content of aforementioned component is little the reaction starting material which is used for production of polycarbonate (Especially carbonate diester ) as.

[0054]

In addition, with embodiment whose other than polycarbonate resin composition of this invention are desirable, boric acid and/or ammonium hydrogen phosphite which is a basic substance and a neutralizing agent which are an ester exchange catalyst is included.

Aforementioned nitrogen-containing basic compound, alkali metal chemical compound and alkaline earth metal chemical compound are included in desirable basic substance .

molded article which is superior in thermal stability can be acquired even from this kind of resin composition.

[0055]

In above-mentioned resin composition, when basic substance is nitrogen-containing basic compound, the quantity of boric acid (boron atom conversion ) and/or ammonium hydrogen phosphite (phosphorus atom conversion) is 0.01 - 500 mole, preferably 0.01~10 mole extent vis-a-vis the basic group 1 mole of nitrogen-containing basic compound.

塩基性物質がアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物(好ましくは、ホウ酸アルカリ金属塩又はホウ酸アルカリ土類金属塩)である場合には、ホウ酸(ホウ素原子換算)及び/又は亜リン酸水素アンモニウム(リン原子換算)の量は、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物のアルカリ金属又はアルカリ土類金属 1 モルに対して、0.01~500 モル、好ましくは 5~200 モル程度である。

また、塩基性物質が含窒素塩基性化合物とアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物との組み合わせの場合には、ホウ酸(ホウ素原子換算)及び/又は亜リン酸水素アンモニウム(リン原子換算)の量は、アルカリ金属化合物のアルカリ金属とアルカリ土類金属化合物のアルカリ土類金属の総計 1 モルに対して、0.01~500、好ましくは 5~200 モル程度である。

【0056】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物を、慣用の成形法、例えば、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形などに付すことにより、各種成形品を得ることができる。

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、成形加工性及び熱安定性に優れるだけでなく、成形加工により、高い耐衝撃性を有し、しかも難燃性及び/又は耐候性に優れた成形品を得ることができる。

そのため、特に、電気・電子部品、OA 機器などに好適に使用できる。

【0057】

【発明の効果】

本発明のポリカーボネート系樹脂組成物は、特定構造のポリカーボネートに難燃剤及び/又は耐候剤が配合されているため、成形加工性、耐衝撃性及び耐熱性と、難燃性及び/又は耐候性とを兼ね備えている。

【0058】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、各物性値の測定は下記の方法によった。

(粘度平均分子量(Mv))20 deg C における塩化メチレン溶液の固有粘度[ $\eta$ ]をウベローデ粘度計を用いて測定し、次式に基づいて粘度平均分子

When basic substance is alkali metal compound or alkaline earth metal compound (preferably, boric acid alkali metal salt or boric acid alkaline earth metal salt ), quantity of boric acid (boron atom conversion ) and/or ammonium hydrogen phosphite (phosphorus atom conversion) is 0.01 - 500 mole, preferably 5~200 mole extent vis-a-vis alkali metal or alkaline earth metal 1 mole of alkali metal compound or alkaline earth metal compound.

In addition, when basic substance is combination with nitrogen-containing basic compound and the alkali metal compound or alkaline earth metal compound, quantity of boric acid (boron atom conversion ) and/or ammonium hydrogen phosphite (phosphorus atom conversion), 0.01 - 500, is preferably 5~200 mole extent vis-a-vis alkali metal of alkali metal chemical compound and total 1 mole of alkaline earth metal of alkaline earth metal chemical compound.

[0056]

polycarbonate resin composition of this invention, it attaches on usual molding method, for example injection molding, extrusion molding, blow molding, compression molding and etc it can acquire various molded article due to especially.

polycarbonate resin composition of this invention has high impact resistance in molding property and thermal stability not only being superior, with molding and fabrication , furthermore can acquire molded article which is superior in flame resistance and/or antiweathering agent.

Because of that, especially, you can use for ideal in electrical & electronic parts, OA equipment etc.

[0057]

[Effects of the Invention]

polycarbonate resin composition of this invention, because flame retardant and/or antiweathering agent is combined in polycarbonate of specific structure, has held molding property, impact resistance and heat resistance and flame resistance and/or antiweathering agent .

[0058]

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained in detail on basis of Working Example, but this invention is not something which is limited by these Working Example .

Furthermore, measurement of each property value depended on below-mentioned method.

(viscosity average molecular weight (Mv )) inherent viscosity [ $\eta$ ] of methylene chloride solution in 20 deg C was measured making use of Ubbelohde viscometer, viscosity average

量(Mv)を求めた。

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} (Mv)^{0.82}$$

(分子量分布)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)とを求め、次式により分子量分布を算出した。

$$\text{分子量分布} = Mw/Mn$$

(フェノール性末端基濃度)<sup>13</sup>C-NMR(日本電子製、GX-270、測定モード:ゲートド・デカップリング)を用い、114.80ppm及び129.50ppmのピークの積分値比より算出した。

(不純物濃度)試料を、必要に応じて適当な溶媒に溶解した後、次の測定法(測定装置)により求めた。

サリチル酸フェニル、o-フェノキシ安息香酸、o-フェノキシ安息香酸フェニル、メチルフェニルカーボネート:ガスクロマトグラフ装置(島津製作所製、GC-14A)塩化物イオン:イオンクロマトグラフィー(Yokogawa Electric works 製、IC100)

ナトリウムイオン、鉄イオン、クロムイオン:原子吸光法(セイコー電子製、SAS-727)

銅イオン、リン:高周波プラズマ発光分析装置(ICP,島津製作所製、ICPS-1000III)

スズイオン:原子吸光法(島津製作所製、AA-670G 型)、グラファイトファーネストアナライザー(島津製作所製、GFA-4A 型)

水分:微量水分測定装置(三菱化成製、CA-05 型)

(熱劣化性)厚み0.5mm、50mm×50mmのシートをホットプレス急冷法により作製し、160 deg Cの温度条件下に静置し、10 日後、20 日後及び30 日後における粘度平均分子量を測定し、下記式により切断数を求めた。

molecular weight (Mv ) was sought on basis of next formula.

$$[\eta] = 1.11 \times 10^{-4} (Mv)^{0.82}$$

With (molecular weight distribution ) gel permeation chromatography (GPC ), weight average molecular weight (Mw ) with number average molecular weight (Mn ) was sought, the molecular weight distribution was calculated with next formula .

$$\text{molecular weight distribution} = Mw/Mn$$

(phenolic end group concentration ) <sup>13</sup>C-nmr making use of (JEOL make and GX-270、 measurement mode: gated \*decoupling ), it calculated from integrated value ratio of the peak of 114.80 ppm and 129.50 ppm.

After melting (impurity concentration ) specimen, in according to need suitable solvent, it sought with next measurement method (measuring apparatus ).

phenyl salicylate、o-phenoxy benzoic acid、o-phenoxy phenyl benzoate、methylphenyl carbonate: gas chromatograph equipment (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make, GC-14A ) chloride ion: ion chromatography (Yokogawa Electric works make and IC 100 )

sodium ion、 iron ion、 chromium ion: atomic absorption spectrometry (Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077 ) make, SAS-727 )

copper ion、 phosphorus: high frequency plasma photoemission analyzer (ICP, Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make, ICP S-1000III )

tin ion: atomic absorption spectrometry (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make, AA-670 G type ), graphite furnace To analyzer (Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make, GFA-4 A type )

moisture: trace water measuring apparatus (Mitsubishi Kasei make and CA-05 type)

It produced sheet of (thermal degradation characteristic) thickness 0.5 mm、 50 mm X 50 mm with hot press quenching method , standing did under temperature condition of 160 deg C, it measured viscosity average molecular weight 10 days later, 20days later and in 30 days later, it sought frequency of cutting with below-mentioned formula.

$C_t = (Mv_0 / Mv_t) - 1$			
$C_t = (Mv_0 / Mv_t) - 1$			
$C_t$	: t 日後の切断数		
$C_t$	Cutting number after: t day		



Mv0:試験開始前の粘度平均分子量

viscosity average molecular weight before Mv0:test start

Mv	t	:t日後の粘度平均分子量		
_____	_____	_____		
Mv	t	viscosity average molecular weight after:t day		
_____	_____	_____		

試験片を射出成形法により作製し、UL94に規定されている燃焼性試験法(垂直燃焼性試験 94V)に準じて難燃性を評価した。

(耐候性)3.2mm×13mm×180mm の試験片を射出成形法により作製し、促進耐候性試験機(キセノンウエザオメータ)を用いて、63 deg C、300 時間の促進耐候性試験を行った。

試験後の試験片の耐衝撃強度(kgcm/cm)を下記の方法により求め、耐候性の指標とした。

(耐衝撃性)1/8 インチ×1/2 インチ×2.5 インチの試験片を射出成形法により作製し、ASTM D 256 に規定されている試験法(アイゾット式衝撃試験;3.2mm ノッチ付)に準じて、耐衝撃強度(kgcm/cm)を求めた。

【0059】

## 実施例 1

ビスフェノール A100 重量部、ジフェニルカーボネート 102.5 重量部、ホウ酸リチウム・2 水和物(エステル交換触媒)0.00039 重量部、ホウ酸(中和剤)0.0046 重量部の熔融混合物を、第 1 の堅型攪拌反応装置(ニッケルライニング製)に連続的に供給し、150mmHg の圧力下、副生するフェノールを留出させながら、220 deg C の温度で攪拌混合し(滞留時間 30 分)、次いで、反応混合液を第 2 の堅型攪拌反応装置(ニッケルライニング製)に連続的に供給し、10mmHg の圧力下、副生するフェノールを留出させながら、260 deg C の温度で攪拌混合し(滞留時間 120 分)、粘度平均分子量約 10000 のプレポリマーを得た。

なお、反応に用いたジフェニルカーボネート中の不純物濃度は、塩化物イオン 2ppm、鉄イオン 0.5ppm 未満、ナトリウムイオン 0.5ppm 未満、銅イオン 0.05ppm 未満、リン化合物(リンとして)15ppm、スズイオン 0.5ppm、クロムイオン 0.1ppm 未満、サリチル酸フェニル、o-フェノキシ安息香酸及び o-フェノキシ安息香酸フェニルの

Isao piece was produced with injection molding method , flame resistance evaluation was done according to flammability test method (Vertical flammability test 94 V ) which is stipulated in UL94.

(antiweathering agent ) test piece of 3.2 mm X 13 mm X 180 mm was produced with injection molding method , accelerated weatherability test of 63 deg C、30 0 hour was done making use of accelerated weatherability tester (xenon weatherometer ).

It sought impact resistance (kg\*cm/cm ) of test piece after testing with the below-mentioned method , made index of antiweathering agent.

(impact resistance ) test piece of 1/8 inch X 1/2 inch X 2.5 inch was produced with injection molding method , impact resistance (kg\*cm/cm ) was sought according to test method (Izod type impact test;3.2 mm notched ) which is stipulated in ASTM D 256.

[0059]

## Working Example 1

While bisphenol A 100 parts by weight、diphenyl carbonate 102.5 parts by weight、lithium borate \* dihydrate (ester exchange catalyst ) 0.00039 parts by weight、boric acid (neutralizing agent ) supplying molten mixture of 0.0046 parts by weight, to continuous in first upright type agitation reactor (nickel lining make), under pressure of 150 mmHg, distilling phenol which by-production is done, to agitate mix with temperature of 220 deg C and (residence time 3 0 min ), next, to supply reaction mixture to continuous in second upright type agitation reactor (nickel lining make), under pressure of 10 mmHg, While distilling phenol which by-production is done, it agitated mixed with temperature of 260 deg C and (residence time 12 0 min ), it acquired prepolymer of viscosity average molecular weight approximately 10000.

Furthermore, impurity concentration in diphenyl carbonate which is used for reaction, under chloride ion 2 ppm、iron ion 0.5 ppm, under sodium ion 0.5 ppm and under copper ion 0.05 ppm, phosphorus compound (phosphorus doing ) under 15 ppm、tin ion 0.5 ppm、chromium ion 0.1 ppm, was total 30 ppm、methylphenyl carbonate 8 ppm、moisture 0.25 weight% of phenyl salicylate、o-phenoxy benzoic acid and



合計 30ppm、メチルフェニルカーボネート 8ppm、水分 0.25 重量%であった。

得られたプレポリマーを、第 1 の横型反応装置(ステンレス製)に連続的に供給し、5mmHg の圧力下、副生するフェノールを留出させながら、270 deg C の温度で攪拌混合し(滞留時間 30 分)、次いで、第 2 の横型反応装置(ステンレス製)に連続的に供給し、0.3mmHg の圧力下、副生するフェノールを留出させながら、270 deg C の温度で攪拌混合し(滞留時間 40 分)、無色透明のポリカーボネートを得た。

得られたポリカーボネートの粘度平均分子量は 28000、フェノール性末端基濃度は 17 モル%、分子量分布は 2.7 であった。

また、ポリカーボネート中の不純物濃度は、塩化物イオン 1ppm、鉄イオン 0.5ppm 未満、ナトリウムイオン 0.5ppm 未満、銅イオン 0.05ppm 未満、リン化合物(リンとして)7ppm、スズイオン 0.3ppm、クロムイオン 0.1ppm 未満であった。

上記ポリカーボネート 100 重量部、テトラフェニルレゾルシノールホスフェート(難燃剤)10 重量部、及び 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(耐候剤)0.5 重量部を、スクリュウ押出機を用いて混練押出し、ペレット状のポリカーボネート系樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の熱劣化性、難燃性、耐候性及び耐衝撃性を調べた。

結果を表 1 に示す。

【0060】

#### 実施例 2

ホウ酸リチウム・2 水和物に代えて、4-(N,N-ジメチルアミノ)ピリジン(エステル交換触媒)を 0.01 重量部用いると共に、ホウ酸に代えて、リン酸水素アンモニウム(中和剤)を 0.04 重量部用いた点以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、無色透明のポリカーボネートを得た。

得られたポリカーボネートの粘度平均分子量は 27000、フェノール性末端基濃度は 22 モル%、分子量分布は 2.8 であった。

また、ポリカーボネート中の不純物濃度は、塩化物イオン 1ppm、鉄イオン 0.5ppm 未満、ナトリウムイオン 0.5ppm 未満、銅イオン 0.05ppm 未

o-phenoxy phenyl benzoate.

While supplying obtained prepolymer, to continuous in first horizontal type reactor (stainless steel ), under the pressure of 5 mmHg, distilling phenol which by-production is done, whileagitating mixing with temperature of 270 deg C and (residence time 3 0 min ), next, supplyingto continuous in second horizontal type reactor (stainless steel ), under pressure of 0.3 mmHg, distilling phenol which by-production is done, to agitate mix with temperature of270 deg C (residence time 4 0 min ), polycarbonate of colorless and transparent was acquired.

As for viscosity average molecular weight of polycarbonate which it acquires 28000, as for the phenolic end group concentration as for 17 mole %, molecular weight distribution 2.7 was.

In addition, impurity concentration in polycarbonate, under chloride ion 1 ppm、 iron ion 0.5 ppm, under sodium ion 0.5 ppm and under copper ion 0.05 ppm, phosphorus compound (phosphorus doing ) was under 7 ppm、 tin ion 0.3 ppm、 chromium ion 0.1 ppm.

polycarbonate resin composition of kneading extrusion、 pellet was acquired above-mentioned polycarbonate 100 parts by weight、 tetra phenyl resorcinol phosphate (flame retardant ) 10 parts by weight、 and 2 - (2 -hydroxy-5-methylphenyl ) benzotriazole (antiweathering agent ) 0.5 parts by weight, making use of the screw extruder.

thermal degradation characteristic of resin composition which it acquires, flame resistance、 antiweathering agent and the impact resistance were inspected.

Result is shown in Table 1.

[0060]

#### Working Example 2

Replacing to lithium borate \* dihydrate, as 4 - 0.01 part by weight it uses (N, N- dimethylamino ) pyridine (ester exchange catalyst ),replacing to boric acid, other than point which ammonium hydrogen phosphate (neutralizing agent ) 0.04 parts by weight is used, it did operation of being similar to Working Example 1,acquired polycarbonate of colorless and transparent.

As for viscosity average molecular weight of polycarbonate which it acquires 27000, as for the phenolic end group concentration as for 22 mole %, molecular weight distribution 2.8 was.

In addition, impurity concentration in polycarbonate, was under chloride ion 1 ppm、 iron ion 0.5 ppm, under the sodium ion 0.5 ppm, under copper ion 0.05 ppm and under tin

満、スズイオン 0.3ppm、クロムイオン 0.1ppm 未満であった。

上記ポリカーボネート 100 重量部、テトラクレジ  
ルビスフェノール A ジホスフェート(難燃剤)10 重  
量部、及び 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベ  
ンゾトリアゾール(耐候剤)0.5 重量部を、スクリュー  
押出機を用いて混練押出し、ペレット状のポリ  
カーボネート系樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の熱劣化性、難燃性、耐  
候性及び耐衝撃性を調べた。

その結果を表 1 に示す。

【0061】

比較例 1

ビスフェノール A をホスゲン法により重縮合さ  
せ、フェニル基で末端封止した市販のポリカー  
ボネート(粘度平均分子量 25000;フェノール性末  
端基濃度 1 モル%;分子量分布 2.4)100 重量部、  
テトラフェニルレゾルシノールホスフェート(難燃  
剤)10 重量部、及び 2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェ  
ニル)ベンゾトリアゾール(耐候剤)0.5 重量部を、  
スクリュー押出機を用いて混練押出し、ペレット  
状のポリカーボネート系樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物の熱劣化性、難燃性、耐  
候性及び耐衝撃性を調べた。

その結果を表 1 に示す。

【0062】

【表 1】

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
粘度平均分子量		28000	27000	25000
熱劣化性 試験 (切断数)	10日後	0.03	0.03	0.03
	20日後	0.04	0.04	0.04
	30日後	0.05	0.04	0.04
難燃性		V-0	V-0	V-2
耐衝撃強度(kgcm/cm)		14	13	10
耐候性(kgcm/cm)		12	11	7

ion 0.3 ppm、chromium ion 0.1 ppm.

polycarbonate resin composition of kneading extrusion、  
pellet was acquired above-mentioned polycarbonate 100 parts  
by weight、tetra cresyl bisphenol A diphosphate (flame  
retardant ) 10 parts by weight、and 2 - (2  
-hydroxy-5-methylphenyl ) benzotriazole (antiweathering  
agent ) 0.5 parts by weight, making use of the screw extruder.

thermal degradation characteristic of resin composition which  
it acquires, flame resistance、antiweathering agent and the  
impact resistance were inspected.

Result is shown in Table 1.

[0061]

Comparative Example 1

condensation polymerization doing bisphenol A with  
phosgene method , it acquired polycarbonate resin  
composition of kneading extrusion、pellet commercial  
polycarbonate which end-capped it does (viscosity average  
molecular weight 25000; phenolic end group concentration 1  
mole %; molecular weight distribution 2.4 ) 100 parts by  
weight、tetra phenyl resorcinol phosphate (flame retardant )  
10 parts by weight、and 2 - (2 -hydroxy-5-methylphenyl )  
benzotriazole (antiweathering agent ) 0.5 parts by weight,  
making use of the screw extruder with phenyl group.

thermal degradation characteristic of resin composition which  
it acquires, flame resistance、antiweathering agent and the  
impact resistance were inspected.

Result is shown in Table 1.

[0062]

[Table 1]